



TITLE:

Theory of Polycrystalline Electron
Paramagnetic Resonance Spectra of the
Oxygen Molecule in Librational Motion(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hirokawa, Shoji

CITATION:

Hirokawa, Shoji. Theory of Polycrystalline Electron Paramagnetic Resonance Spectra of the Oxygen Molecule in Librational Motion. 京都大学, 1976, 理学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/221131>

RIGHT:

氏 名 広 川 昭 二
ひろ かわ しょう じ

学位の種類 理 学 博 士

学位記番号 論 理 博 第 516 号

学位授与の日付 昭 和 51 年 3 月 23 日

学位授与の要件 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当

学位論文題目 **Theory of Polycrystalline Electron Paramagnetic
Resonance Spectra of the Oxygen Molecule in
Librational Motion**

(回転的振動運動をしている酸素分子の多結晶電子常磁性
共鳴スペクトルの理論)

論文調査委員 (主 査)
教 授 山 本 常 信 教 授 辻 川 郁 二 教 授 雜 賀 亜 幌

論 文 内 容 の 要 旨

酸素分子を不純物として含む多結晶による EPR スペクトルを理論的に扱ったもので、具体的には α -N₂ 結晶中の O₂ 分子による EPR を詳細に論じて実験と比較している。この研究の目的は、この種のスペクトルを解析する方法を確立し、O₂ 分子の運動状態、従ってそれが置かれている環境を明らかにする道を定式化することである。

Simoneau, Harvey 及び Graham の実験 (1971) によれば、 α -N₂ 結晶中の O₂ による EPR スペクトル (X-band) は、4.2K では $H=11.54$ KG に鋭いピークを1つもち、低磁場側に尾を引いている。温度を上げると、10K 近傍で低磁場側に側帯が現れ、さらに温度をあげると第2の側帯が現れ、20K 以上ではスペクトルは構造と強度を失って観測困難となった。また主帯の位置は温度の上昇につれて僅かに低磁場側へずれた。Simoneau らは 4.2K のスペクトルの解析を試み、O₂ 分子スピンの g -テンソルとして極めて異方的な値を導いた。

申請者はこの解析を検討して以下の疑問点を指摘した。第一に、自由 O₂ 分子では g -テンソルは等方的であるのに対して、結晶中とはいえそれが極端に異方的となることは容易には信じ難い。第二に、零磁場分裂定数として比熱の Schottky 型異常から見積った値 $D=105$ GHz を用い (これは自由分子の値 $D=119$ GHz に比べて約 1 割小さい。) それによって分子の姿勢を固定し得るとしたこと。第三にスペクトルの低磁場側のテールを切捨てている。最後に温度を上げた場合のスペクトルの変化については全く触れることが出来ない。

以上の批判のもとに申請者は独自の立場から解析をやり直している。まず、Simoneau らの解析の最も致命的な欠陥として、O₂ 分子の回転的振動運動 (libration) の扱いが当を得ていないこと、詳しくいうと、比熱のデータから求めた零磁場分裂定数の値を用いて分子の姿勢を固定化することは、EPR のような動的な現象を扱う場合には、libration とスピンの結合を正當に考慮したことにならないことを注意した。そこで、申請者はスピンハミルトニアンとしては自由分子のものをそのまま採用する。 g -テンソルも

従って等方的とする。次に O_2 分子を一軸性ポテンシャルの中に置く。これは周囲の N_2 分子が秩序をもっているために生ずる分子場であって、その強さは温度とともに減少する。OK における分子場の強さは、純粋 N_2 中の N_2 分子のそれを基準として、 N_2 , O_2 の両分子の電気四重極能率、Lennard-Jones ポテンシャルのパラメーター、分極率の異方性を考慮して見積った。申請者は分子場における libration のエネルギーと波動函数を算出し、ついで、結晶軸に対して任意の方向にかけられた磁場の中で、スピン-libration 状態の固有値問題を厳密に解き、ゼーマン分裂がスピンと libration との結合のために受ける著しい影響を明らかにしている。この結果を用いて、EPR スペクトルを求めるために、共鳴条件を満たす遷移の遷移確率や、いわゆる turning point diagram を算出して多結晶試料のスペクトルの主な特徴を導いた。その結果、主帯の位置が再現されること、10K 以上で現れる側帯は libration の熱励起によること、等観測されたスペクトルの主要な特徴が無理なく理解し得ることとなった。

以上によって、申請者は、固体中に含まれた O_2 分子による EPR スペクトルを解析して、この分子の運動状態とそれがおかれている環境に関して重要な情報を得る道が拓かれたことを主張している。

論文審査の結果の要旨

主論文は α - N_2 結晶中に分散した O_2 分子の EPR スペクトルを理論的に扱ったものである。申請者は Simoneau, Harvey 及び Graham による実験 (1971) に刺戟されて、その解析を行ったのであるが、将来の応用の可能性として、一般の固体中の局所的な状況を知るために、 O_2 を検体としてその EPR スペクトルを利用することを予想しており、事実この研究にはそのような意義を認めることが出来る。

申請者はまず Simoneau 自身が行った解析を批判し、その不適切な点をいくつか指摘している。特に、彼らが結晶中の O_2 分子の零磁場分裂定数として、低温における比熱の Schottky 型の異常から見積った値（これは自由分子のそれより約 1 割小さい）を採用することによって O_2 分子の libration を全く無視してその姿勢を固定し得るとした点に、彼らの解析の致命的欠陥を見抜いた申請者の慧眼は先づ第一番に評価されるべきである。さらに Simoneau らが電子スピンの g-テンソルに対して極端な異方性を結論したことを到底受入れ難いとして拒否し、結局申請者は彼らの解析を全面的に否定して、全く異なる前提から出発した。この点に申請者の独創性を認めることが出来る。さて申請者が採用した模型は次の通りである。 O_2 分子は α - N_2 結晶中で一軸性の分子場を感じ、その中で libration を行う・電子スピンは、自由分子の場合と本質的に同じハミルトニアンをもつ。従って零磁場分裂定数も、g-テンソルも自由分子と同じとする。これは考え得る最も自然な且つ単純な模型である。adjustable parameter を何 1 つ含まない・分子場の強さは、OK において根拠のあるやり方で見積られている。

この模型に基づいて申請者はまず libration のエネルギー・スペクトルと波動函数を厳密に計算した後、スピンと libration との結合を正確に扱って、低温で重要となる libration-spin 状態のエネルギーと波動函数を結晶軸に対して任意の方向に磁場をかけながら算出し、ゼーマン分裂が libration のために本質的な影響を受けることをはじめて、しかも詳細にわたって明らかにした。続いて EPR スペクトルの主な特徴を求めるために、共鳴条件を満たす遷移の遷移確率を計算し、またいわゆる turning point diagram を導いている。エネルギー・スペクトルが複雑なため、特に新しい工夫を必要としたわけではないにして

も、こみ入った長い計算を綿密に遂行した申請者の努力は容易なものではない。

計算の結果は、実験の主要な点を再現するのに成功している。すなわち低温における主帯の位置を再現したこと、また温度の上昇にともなって側帯の生じる原因が libration の熱励起によることを明らかにした点などがこの研究の直接の成果といえる。主論文は理論の側からなし得ることを略し尽くしているので例えば今後単結晶を用いた実験が行われるならば、その解析にはもはや何らの困難も予想されず、実験と理論の比較から一層興味深い確実な情報が得られることが期待される。

以上述べたように、主論文は α -N₂ 中の O₂ 分子の EPR を理論的に扱って、libration とゼーマン分裂との関係についてその主要な問題点を解明して、EPR スペクトルから固体内の分子の運動、あるいは分子間力に関して貴重な情報を汲みとる手段を新たに付加えることに成功したものである。その結果、固体中において O₂ 分子が行う運動を定量的に理解するだけでなく、それが置かれた環境をも探る道を拓いたものということが出来、今後のこの分野における発展に貢献するところが大きいものと認められる。参考論文 1 は主論文の先駆をなす研究であり、その 2 は固体メタンの相転移と分子運動を論じた協同研究、その 3 は固体 N₂ 中の N₂ 分子による NQR を追求した労作である。主論文、参考論文ともに申請者の優れた研究能力と学識を示すものということが出来る。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。